

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|-------------------------------------|------|---------|-------------|
| B 2 2 F | 3/00 | B 2 2 F | Λ 4 K 0 1 8 |
| | 1/00 | | Λ 5 H 0 0 3 |
| | 3/24 | | H 5 H 0 1 6 |
| H 0 1 M | 4/24 | H 0 1 M | J 5 H 0 2 8 |
| | 4/38 | | Λ |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平10-185404

(22) 出願日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 浜谷 典明

福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 前田 孝雄

福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 100060069

弁理士 奥山 尚男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金焼結体及び水素吸蔵合金焼結体多孔質負極

(57) 【要約】

【課題】 負極の集電支持体、更にバインダーを用いずに、直接焼結体から負極を製作でき、負極の活物質をそのまま電極として活用し、活物質の充填量を増やすことでニッケル-水素蓄電池の電極容量を増加させて、蓄電池の高容量化とエネルギー密度の向上を可能にすることを目的とする。

【解決手段】 ジェットミルまたは、アトライター等により20μm以下に粉碎された水素吸蔵合金微粉末を使用し、更に合金粉末を表面処理し活性化させた後、成形、焼結させた水素吸蔵合金焼結体を提供するものである。さらに、焼結体を表面処理した水素吸蔵合金焼結体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面処理された水素吸蔵合金粉末を成形、焼結させた水素吸蔵合金焼結体。

【請求項2】 焼結後に表面処理されることを特徴とする水素吸蔵合金焼結体。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の水素吸蔵合金焼結体を用いた水素吸蔵合金焼結体多孔質負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金焼結体及びアルカリ蓄電池用負極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素吸蔵合金は、電気化学的に水素を吸蔵・放出させることができる金属間化合物で、主にアルカリ蓄電池の負極電極材料として利用されている。該合金は電極の充放電の際、水素化（充電）、脱水素化（放電）されるため、その際、体積変動を伴う。そのため、該合金をそのままの状態を負極として用いると割れを生じ、微粉化が進行し電極から脱落し放電容量を低下させるという問題があった。

【0003】従来の負極には水素を吸蔵放出する機能がないパンチングメタルなどのニッケル集電支持体が5～10体積%を占めており、その分水素吸蔵電極の容量を大きくできない問題があった。しかも、電極粉の脱落防止のために導電性を阻害するポリビニールアルコール等のバインダーを使用しており、バインダーを用いたことにより活物質の利用率が低下していた。そのため、ニッケル集電支持体と活物質との導電性を良くするために、合金粉にカーボン、ニッケル粉などの導電材料を数%添加していた。ところが、負極電極寸法の制約から導電材料の占める体積分だけの合金量が減ることになり、その分水素吸蔵電極の容量が小さくなり不都合をきたしていた。また、通常合金粉末を集電支持体に充填加工されて製造されており、製造上電極の形状、大きさにも限界があった。

【0004】そこで、水素吸蔵合金粉末を集電支持体とともに、加圧成形し焼結する技術は多く提案されてきたが、該焼結体にもバインダーが使用されており、成形後脱脂工程が必要になった。その際、電極内部の合金表面に多量の酸素やカーボンが残り、導電性の低下や活物質の利用率の低下を招いていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、負極の集電支持体、更にバインダーを用いずに、直接焼結体から負極を製作でき、負極の活物質をそのまま電極として活用し、活物質の充填量を増やすことでニッケル水素蓄電池の電極容量を増加させて、蓄電池の高容量化とエネルギー密度の向上を可能にすることを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】集電支持体やバインダーなしで、特定の微粒子のみを有する水素吸蔵合金粉末だけで成形、焼結した多孔質体について、本発明者は先に出願しており、集電支持体やバインダー等の水素吸蔵放出に寄与しない材料がないために、成形後の脱脂工程等が必要でなく合金充填量の高い、高電極容量密度を有する焼結体が得られた。更に、本発明者は、合金粉のみだけでなく、合金粉を表面処理させた合金粉を焼結させることにより、合金粉の表面に形成される酸化被膜が除去され、ニッケルリッチ層を有する合金粒子間の焼結が行われるため、さらに強度の強い水素吸蔵合金多孔質焼結体を得ることができた。また、表面処理により合金粒子同士の焼結による結合界面部に酸化被膜が存在しないため、その分体積抵抗率が低くなり、さらに、水素吸蔵合金多孔質焼結体を表面処理することにより、焼結体内部の合金表面部にある酸化被膜や不純物が除去でき、充放電反応時の活物質の反応面積を増加させて、焼結体の初期活性、電極容量、さらには電極容量密度を高めることができた。

【0007】本発明は、更に上記課題を解決するために鋭意研究されたものであり、その結果、ジェットミルまたは、アトライター等により20 μ m以下に粉碎された水素吸蔵合金微粉末を使用し、更に合金粉末を表面処理し活性化させた後、成形、焼結させた水素吸蔵合金焼結体を提供するものである。さらに、焼結体を表面処理した水素吸蔵合金焼結体を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いる水素吸蔵合金粉末に用いる水素吸蔵合金塊の組成および製造方法については、特に限定されるものではなく、 AB_n （ n は1～6の正数）の構造を有する水素吸蔵合金を使用することができる。特に、本発明では AB_5 系水素吸蔵合金組成のものが電池寿命の点で用いることが好ましい。 AB_5 系において、A側元素として、La単独、または一種以上の希土類元素とLaとの混合物である。具体的には、La、Mm（ミッシュメタル：La、Ce、Pr、Nd）、Lm（LaリッチMm）、LaとCe、Pr、Nd等の希土類元素との混合物、さらにこれらの混合物に他の希土類元素を添加した混合物が挙げられる。更に好ましくは、Laを希土類元素混合物中20モル%以上含むことが好ましい。B側元素として（Ni）、（Co）、（Al）、（Mn）、（M）からなる組成が好ましい。ここで a は1.8～6.0の正数、好ましくは4.0～6.0の正数であり、 b は0または1.0以下の正数、 c は0または0.4以下の正数、 d は0または0.6以下の正数、 e は0または0.2以下の正数である。MはSi、Fe、Pb、Ti、Ca、Mg、Cu、In、Zn、Cr及びZrからなる一群から選ばれた少なくとも一種の元素である。

【0009】このような組成の各金属元素を混合した

後、本発明では、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で1300~1600℃の温度下で高周波溶解炉、アーク溶解炉等を用いて合金を溶湯化させた後、冷却し、合金塊を作製する。この場合、ロール急冷法等の急冷法により得られた水素吸蔵合金薄帯を用いてもよい。

【0010】本発明では、得られた水素吸蔵合金は、ジェットミル、アトライターを用いて粉碎するが、該粉碎方法の前にジョークラッシャー、ローラーミル、ボールミル、ブラウンミル等を用いてアルゴン、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で平均粒径1000 μ m以下に粗粉碎することが好ましい。

【0011】本発明は、上記のようにして得られた水素吸蔵合金を更にジェットミルまたはアトライターを用いて粉碎した合金粉末を焼結体に用いることを特徴としている。具体的には、合金粉末をジェットミルを用いてアルゴン、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下、ガス圧力5.0~6.5kgf/cm²で乾式粉碎、またはアトライターを用いて湿式粉碎で、好ましくは平均粒径20 μ m以下、更に好ましくは平均粒径10 μ m以下に粉碎するとよい。その中でも本発明では平均粒径5~8 μ mの範囲の粉末にすることがよい。更に好ましくは合金粒子径を1~40 μ mと狭い範囲の粒子にするとよい。特に平均粒径20 μ mを越えた合金粉末を焼結体を使用すると、焼結による合金粒子間の結着力が弱くなり、水素吸蔵放出時に伴う体積膨張力や収縮力に耐え切れず、電極を構成する合金粉末の微粉化により、電極に多くの割れが発生し電極としての集電機能が保てなくなり電池寿命が悪くなる場合があり不都合である。特に本発明では、乾式処理によるジェットミルで粉碎した水素吸蔵合金粉末を用いることが好ましい。ジェットミルを使用する場合、不活性ガス雰囲気下で粉碎するが、その際ガス中の酸素濃度を0.5%以下、特に0.1%以下で処理するとよい。

【0012】更に、本発明では、水素吸蔵合金に活性化を施すために、上記の粉碎方法により粉碎された水素吸蔵合金粉末を表面処理することを特徴とするものである。表面処理は、粉碎された合金粉末をアルカリまたは酸性溶液に浸漬させて活性化処理する。用いるアルカリとしてはNaOH、KOH、LiOH等であり、水等の溶媒に溶かして0.2~8規定のアルカリ溶液中で処理する。この場合、溶液温度を、好ましくは20~120℃、更に好ましくは80~110℃にして、0.5~5hr処理するとよい。また、酸性溶液としては、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸（ポリリン酸）、スルホン酸等の酸を用いて処理する。酸性濃度は、pH1~6、好ましくはpH3~5にして、0.1~1hr処理するとよい。酸性溶液での処理温度は、好ましくは室温~150℃、更に好ましくは40~120℃で処理するとよい。

【0013】このようにして表面処理された合金粉末を、ろ過水洗、乾燥させた後、所望の形状になるように

鋳型に投入し、加圧成形（真空下またはアルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下で温度600~1100℃特にジェットミルの場合、好ましくは900~1100℃、アトライターの場合は好ましくは900~1000℃のもと、0.5~5時間合金粉末を直接焼結させる。600℃未満の温度では合金粒子の結合が起こらないため、焼結状態が得られず、1100℃を越えると合金粒子間の焼結が進行し、開気孔率が20体積%以下に減少して強度が高くなりすぎ、充放電の際の活物質の反応面積の減少に伴う焼結体の劣化（割れ）が起こる。また、Mn、Coなどの偏析や合金自体の組成ムラが生じやすくなる。

【0014】更に、本発明では、水素吸蔵合金多孔質焼結体に活性化を施すために、表面処理することを特徴とするものである。表面処理は、合金粉体の処理の場合と同様な条件で処理される。また、この表面処理は、表面処理のされていない合金粉体を用いた水素吸蔵合金多孔質焼結体にも適用できる。

【0015】このように表面処理された水素吸蔵合金多孔質焼結体は、開気孔率20~40体積%を有している。また、該焼結体には電極支持体、導電材、結合剤を含んでいないため、合金充填量が高く、しかも、表面処理による効果で焼結体内部の合金表面部にニッケルリッチ層が形成される。これらの作用で、初期活性化がよく、体積抵抗率が低く、合金容量（到達容量）、電極容量密度の高い電極が得られる。該負極の周りにセパレーター、成形体多孔質正極を配置させることにより円形のアルカリ蓄電池が得られ、また、負極の形状に合わせたセパレーター、正極を配置させることにより構造形態の異なる電池が得られる。また、本発明で得られた水素吸蔵合金多孔質焼結体はアルカリ蓄電池の構成部品だけでなく、ヒートポンプ等の水素貯蔵システムにも応用することができる。さらに、電極には水素吸蔵合金以外の物質が含まれていないため、リサイクル化が容易である。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

高周波溶解炉にて製造された水素吸蔵合金インゴット（La63重量%、Ce7重量%、Pr22重量%、Nd8重量%）を原子比1.0に対し、Niを3.75、Coを0.75、Mnを0.20、Alを0.30として、アルゴン中で熱処理し、均一な水素吸蔵合金インゴットを準備した。その合金インゴットを窒素雰囲気中で粗粉碎した。更に、ブラウンミルで1mm以下になるように粉碎し、ジェットミル用の原料を得た。更に本発明では、ジェットミルによりガス圧5.8kgf/cm²、窒素ガス雰囲気下で水素吸蔵合金を乾式粉碎し、平均粒径7 μ m、粒度分布幅1~30 μ mの水素吸蔵合金微粉末を得た。次に粉碎された微粉末を6規定の苛性

カリ水溶液中で110℃のもと5時間浸漬処理した。浸漬処理後、ろ過水洗、真空乾燥により合金粉末を乾燥した後、表面処理された合金粉末約46gを金型に入れ、圧力1.5ton/cm²で直径16mm、長さ50mmの円柱に成形した。該成形体を10⁻⁵torrの高真空下で、焼結温度1050℃で2時間の焼結を行った。この水素吸蔵合金多孔質焼結体を機械加工により、直径13mm、長さ35mmの円柱状の電極に仕上げた(電極体積は4.64cm³)。この多孔質電極をAとする。

【0017】実施例2

実施例1と同様に粉砕して得られた合金粉末を、pH3の塩酸水溶液中で60℃のもと10分間浸漬処理した以外は、実施例1と同様に1050℃で焼結して、水素吸蔵合金多孔質電極を作製した。この多孔質電極をBとする。

【0018】実施例3

実施例1と同様に粉砕して得られた合金粉末約46gを金型に入れ、圧力1.5ton/cm²で直径16mm、長さ50mmの円柱に成形した。該成形体を10⁻⁵torrの高真空下で、焼結温度1050℃で2時間の焼結を行った。この水素吸蔵合金多孔質焼結体を機械加工により、直径13mm、長さ35mmの円柱状の電極に仕上げた(電極体積は4.64cm³)。この多孔質電極を真空槽の中に入れ焼結体内部の空気を除去した後、6規定の苛性カリ水溶液を浸透させて、苛性カリ水溶液中で110℃のもと1時間浸漬処理した。浸漬処理後、加圧水洗を充分に行い、真空乾燥により焼結体を乾燥させた。この多孔質電極をCとする。

【0019】実施例4

実施例1と同様に粉砕して得られた合金粉末約46gを金型に入れ、圧力1.5ton/cm²で直径16mm、長さ50mmの円柱に成形した。該成形体を10⁻⁵torrの高真空下で、焼結温度1050℃で2時間の焼結を行った。この水素吸蔵合金多孔質焼結体を機械加工により、直径13mm、長さ35mmの円柱状の電極に仕上げた(電極体積は4.64cm³)。この多孔質電極を真空槽の中に入れ焼結体内部の空気を除去した後、pH3の塩酸水溶液を浸透させ、塩酸水溶液中で60℃のもと10分間浸漬処理した。浸漬処理後、加圧水洗を充分に行い、真空乾燥により焼結体を乾燥させた。

この多孔質電極をDとする。

【0020】実施例5

実施例1と同様に得られた水素吸蔵合金焼結体多孔質電極を真空槽の中に入れ、焼結体内部の空気を除去した後、pH3の塩酸水溶液を浸透させ、塩酸水溶液中で60℃のもと10分間浸漬処理した。浸漬処理後、加圧水洗を充分に行い、真空乾燥により焼結体を乾燥させた。この多孔質電極をEとする。

【0021】比較例1

実施例1において、合金の表面処理を行わなかった以外は、実施例1と同様に処理し水素吸蔵合金焼結体多孔質電極を得た。この多孔質電極をFとする。

【0022】〈体積抵抗率の測定〉実施例1～5、比較例1の水素吸蔵合金焼結体多孔質電極A～Fについて、接点抵抗計(HIOKI-3225;IEC規格に準拠)を用いて抵抗を測定した。試料寸法から体積抵抗率=(電気抵抗)・(試料の断面積)/(試料の長さ)を計算した。体積抵抗率を表1に示す。比較例1の表面処理なしの多孔質電極に比べ、実施例1、2、5の焼結体電極の体積抵抗率が低いことがわかった。これは表面処理の効果で、合金粒子間に存在する酸化被膜が除去されて、合金粒子が焼結により強固につながった構造を有するために体積抵抗率が低いと考えられる。

【0023】〈強度の測定〉実施例1～5、比較例1の水素吸蔵合金焼結体多孔質電極A～Fについて、機械加工により曲げ強度測定用のテストピースを作製した。形状は、幅4mm、厚さ3mm、全長40mmである。JIS R 1601(曲げ強さ試験方法)に準拠して、3点曲げ強度を測定した。結果を表1に示す。粉体を表面処理した焼結体強度が若干高まることがわかった。

【0024】〈開気孔率の測定〉実施例1～5、比較例1の水素吸蔵合金焼結体多孔質電極A～Fについて、平均気孔径と開気孔率を水銀圧入法(島津製作所製;ポアサイザ9320水銀ポロシメータ)により調べた。平均気孔径に変化はみられず0.5～1.5μmの範囲内であった。開気孔率は、比較例1の未処理品よりも実施例1、2、5の表面処理品の方が数体積%減少することがわかった。開気孔率の測定結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

| 電極記号 | 電 極 | 体積抵抗率 $\Omega \cdot m$ | 開気孔率 体積% | 圧縮強度 MPa |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|
| A(実施例1) | 粉体+アルカリ処理 焼結体円柱 | 0.00000230 2.30×10^{-6} | 29.0 | 145.0 |
| B(実施例2) | 粉体+酸処理 焼結体円柱 | 0.00000208 2.08×10^{-6} | 28.2 | 158.3 |
| C(実施例3) | 焼結体+アルカリ処理 焼結体円柱 | 0.00000275 2.75×10^{-6} | 30.5 | 124.5 |
| D(実施例4) | 焼結体+酸処理 焼結体円柱 | 0.00000270 2.70×10^{-6} | 30.6 | 122.8 |
| E(実施例5) | 粉体+アルカリ処理 焼結体+酸処理 焼結体円柱 | 0.00000212 2.12×10^{-6} | 28.8 | 170.6 |
| F(比較例1) | 未処理 焼結体円柱 | 0.00000273 2.73×10^{-6} | 30.7 | 115.3 |

【0026】〈合金容量（到達容量）の測定〉実施例1～5、比較例1の水素吸蔵合金焼結体多孔質電極A～Fを切断加工して約1gのペレット状の試料を作製し、線径0.07mmの100メッシュのニッケルネットで包み込み電極を作製した。負極規制の開放型電池によりこれらの放電容量を測定した。電解液には6規定の苛性カリを使用した。試験条件は、20℃一定温度下で、0.3Cで5時間充電し、30分休止後、0.2Cで電池電圧が0.8Vに達するまで放電した（1C=300mAh/g）。これを1サイクルとし、その条件を繰り返して、最高容量を到達容量とした。比較例1の未処理品に

比べ、実施例1～5の表面処理された焼結体多孔質電極では1サイクル目から300mAh/g前後の高い放電容量が得られた。また、到達容量も高くなった。表2にこれら電極の100サイクル後の放電容量と到達容量との比率、すなわち電池寿命の目安となる容量維持率を調べた結果を示す（容量維持率=（100サイクル後の放電容量/到達容量）×100；単位％）。表面処理により容量維持率も高まることが確認できた。

【0027】

【表2】

| 電極記号 | 電 極 | 開気孔率 体積% | 到達容量 mAh/g | 100サイクル後の 放電容量mAh/g | 容量維持率 % |
|---------|-------------------------------|-------------|---------------|------------------------|------------|
| A(実施例1) | 粉体+アルカリ処理 焼結体円柱 | 29.0 | 298 | 289 | 97 |
| B(実施例2) | 粉体+酸処理 焼結体円柱 | 28.2 | 303 | 291 | 96 |
| C(実施例3) | 焼結体+アルカリ処理 焼結体円柱 | 30.5 | 301 | 295 | 98 |
| D(実施例4) | 焼結体+酸処理 焼結体円柱 | 30.6 | 308 | 302 | 98 |
| E(実施例5) | 粉体+アルカリ処理 焼結体+酸処理 焼結体円柱 | 28.8 | 315 | 309 | 98 |
| F(比較例1) | 未処理 焼結体円柱 | 30.7 | 291 | 275 | 95 |

【0028】〈電極密度、電極容量、電極容量密度の計算〉実施例1～5と比較例1の焼結体多孔質電極A～Fについて、合金容量（到達容量）と電極密度から、電極容量密度（単位体積あたりの電極容量で、合金容量と電極密度を掛け合わせた数値）を求めた。その結果を表3

に示す。比較例1の未処理品に比べて実施例1～7の表面処理品では、さらに高い電極容量密度の焼結体多孔質電極が作製できた。

【0029】

【表3】

| 電極記号 | 合金容量 mAh/g | 電極体積 cm ³ | 合金充填量 g | 電極密度 g/cm ³ | 電極容量 mAh | 電極容量密度 mAh/cm ³ |
|---------|---------------|-------------------------|------------|---------------------------|-------------|-------------------------------|
| A(実施例1) | 298 | 4.64 | 25.1 | 5.41 | 7480 | 1612 |
| B(実施例2) | 303 | 4.64 | 25.4 | 5.47 | 7688 | 1657 |
| C(実施例3) | 301 | 4.64 | 24.6 | 5.30 | 7401 | 1595 |
| D(実施例4) | 308 | 4.64 | 24.5 | 5.29 | 7558 | 1629 |
| E(実施例5) | 315 | 4.64 | 25.2 | 5.43 | 7934 | 1710 |
| F(比較例1) | 291 | 4.64 | 24.5 | 5.28 | 7127 | 1536 |

【0030】

【発明の効果】上述したように、本発明に係る表面処理を行った水素吸蔵合金焼結体多孔質電極は、合金保持のための集電支持体やバインダー、導電材料を必要としないため、焼結による合金内部の偏析が起こらず、Mn金属並の低い体積抵抗率を有する。さらに、単位体積あたりの電極容量が未処理品に比べて高く高容量である。ま

た、機械加工を行えるだけの強度を有している。したがって、この水素吸蔵電極を用いた蓄電池は、それら体積分の電極容量を増大することができる。したがって、電池全体の容量を大幅に増加させ、高エネルギー密度の電池が作製可能となる。さらに、電極には水素吸蔵合金以外の物質が含まれていないため、リサイクル化が容易である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H01M 10/24

識別記号

FI
H01M 10/24

(参考)

(72)発明者 加藤 馨
福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 須ヶ原 泰人
福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

Fターム(参考) 4K018 BC21 BD07 KA22 KA38
5H003 BA05 BB02 BC04
5H016 AA01 BB05 EE01 HH02
5H028 BB04 EE01

BEST AVAILABLE COPY